Ueber Umlagerung

des

α Benzilmonoxims.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Carl Sandel.

aus Kirchberg a/Jagst.

Fürth,
Druck von Johann Paulus.
Nürnbergerstr. 8.

1894.

Seinen lieben Eltern

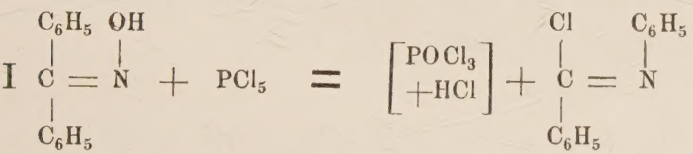
gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

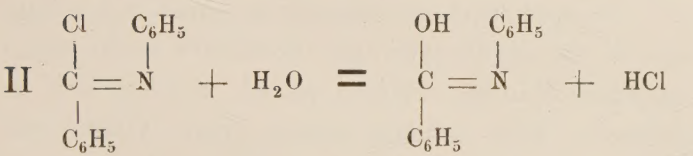
https://archive.org/details/IA41535724_0262

Schon vor mehreren Jahren hat E. Beckmann nachgewiesen, dass Ketoxime, wie zum Beispiel Benzophenonoxim, durch folgeweise Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Wasser sich entsprechend folgender Gleichung umlagern:[1])



Benzophenonoxim — Benzanilidimidchlorid

und



Benzanilid

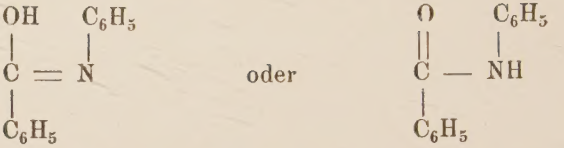
Es findet hier also der Austausch eines am Ketonkohlenstoff haftenden organischen Radikals gegen das Hydroxyl der Oximidogruppe statt.

Dem Benzanilid kann nach seinen Reactionen sowohl die oben angegebene als die folgende Formel zugeschrieben werden,

---

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. **19**. 988.

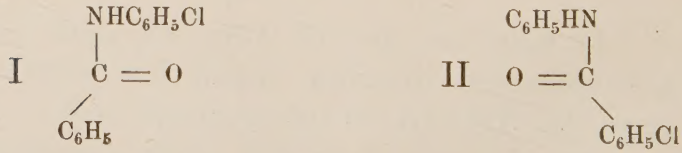
also:



Von Hantzsch[2]) sind diese Umlagerungsreactionen dann benützt worden, um zwischen den Formeln für stereoisomere Ketoxime eine Wahl zu treffen.

Nach Hantzsch und Werner sind für Ketoxime mit verschiedenen Kohlenstoffresten theoretisch zwei Isomere möglich, indem das Hydroxyl entweder der einen oder der andern Gruppe mehr genähert sein kann. Zum Beispiel:

Entsprechend der Annahme, dass der Austausch der Hydroxylgruppe besonders leicht gegen dasjenige Radikal erfolgen würde, welches sich in grösserer Nähe befindet, haben obige Oxime ergeben:



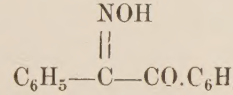
Da aber bei labilen Verbindungen leicht vor der Umlagerung ein teilweiser Uebergang in das stabilere Isomere erfolgen kann, so soll man mit

(² Ber. d. deutschen chem. Ges. 24 51.

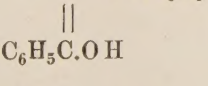
Phosphorpentachlorid nur bei niedrigen Temperaturen arbeiten[3]). Schon früher hatten Beckmann und Günther die damals bekannten Benziloxime, α Monoxim, ferner α und β Dioxim bezüglich ihres Verhaltens bei der Umlagerung untersucht, von Beckmann und Köster[4]) sind diese Untersuchungen fortgesetzt und auf die inzwischen von Auwers und Meyer[5]) neu dargestellten Oxime, γ Monoxim und γ Dioxim ausgedehnt worden.

Beckmann und Günther[6]) haben schon α Benzilmonoxim mit umlagernden Agentien behandelt und das dabei wahrscheinlich zunächst entstehende, nicht isolirte Umlagerungsprodukt lieferte bei hydrolytischer Spaltung Amoniak und Benzoesäure, woraus hervorgeht, dass Stickstoffhydroxyl nicht gegen Phenyl ausgetauscht worden ist und sich folglich nicht in Nachbarschaft desselben befand.

Dem α Benzilmonoxim kommt nach den gemachten Annahmen folgende Formel zu:



Durch Umlagerung würde als Zwischenproduct entstehen:



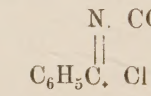
---

[3]) Ber. d. deutschen chem. Ges. **24**. 56.
[4]) Liebigs Analen d. Chem. **274**.
[5]) Ber. d. deutschen chem. Ges. **22**. 537 u. 705.
[6]) Lieb. Analen d. Chem. **252**. 66.

und daraus mit zwei H_2O die Spaltungsproducte

NH_3 und 2 $C_6H_5CO.OH$

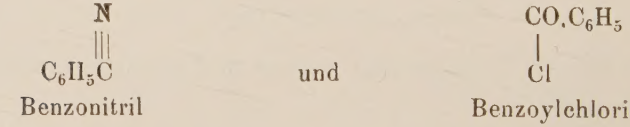
Die Versuche, zu einem intacten Umlagerungsproduct zu gelangen, wurden von E. Beckmann fortgesetzt und gefunden, dass bei geeigneter Behandlung von *α* Benzilmonoxim mit Phosphorpentachlorid ein stark nach Benzoylchlorid riechendes Oel entstand, dem als erstem Umlagerungsproduct die Constitution



zukommen müsste.

Dieses Produkt verhielt sich in vielen Fällen wie ein Gemisch aus Benzoylchlorid und Benzonitril.

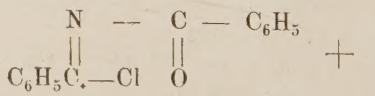
Indessen wurde, im Hinblick auf das verschiedene Verhalten, welches nicht destillirtes und destillirtes Product gegen Hydroxylamin zeigte, die Vermutung ausgedrückt, dass zunächst ein einheitliches Chlorid entsteht, das erst in der Hitze in



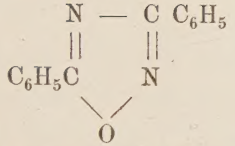
Benzonitril — und — Benzoylchlorid

zerfällt.

Beim Behandeln mit Hydroxylamin lieferte das nicht destillirte Oel, nach der Gleichung



gibt



Dibenzenylazoxim

während das destillirte Oel, wie ein Gemisch von Benzonitril und Benzoylchlorid nur Producte mit einer Phenylgruppe im Molekül: Benzenylamidoxym $C_6H_5C(NOH)NH_2$ und Benzhydroxamsäure $C_6H_5(NOH)OH$ ergab.

Im Anschlusse hieran war es der Zweck der vorliegenden Arbeit, das hier vermutete Chlorid in reiner Form darzustellen und näher zu studiren, und nach einer langen Reihe von Versuchen, deren Bedingungen in der mannigfaltigsten Weise variirt wurden, gelang es auch, den gesuchten Körper zu isoliren und zwar ergab sich als die vorteilhafteste folgende Darstellungsmethode:

Völlig trockenes α Benzilmonoxim (siehe unten) wurde, gewöhnlich in Mengen von je 10 Gramm, mit absolutem, mit Phosphorpentachlorid getrocknetem Aether übergossen, durch Einstellen in Eiswasser stark abgekühlt und dann die molekulare Menge Phosphorpentachlorid (circa 10 Gramm) langsam zugegeben, mit der Vorsicht, dass eine sichtbare Einwirkung, Gasentwicklung, nicht eintrat. Nach ein- bis zweistündigem Stehen in Eiswasser, unter zeitweiligem Umschütteln, ist alles Pentachlorid in Lösung gegangen; nun wird in

flachen Schalen auf zerkleinertes Eis ausgegossen und an der Luft abgedunstet.

Nach zwei bis drei Stunden ist das Eis geschmolzen und wird nun das Eiswasser mit dem darin vorhandenen, zum Teil schon krystallinisch erstarrten Oel in den Scheidetrichter gebracht, letzteres mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Ablassen des Wassers, die Aetherlösung durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung entsäuert, mit Wasser nachgewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und in flachen Schalen an der Luft verdunstet.

Bei warmer, trockener Witterung ist schon nach etwa zwölfstündigem Stehen der ganze Inhalt der Schalen fest und geruchlos geworden. Ist jedoch der anfangs sehr intensive Geruch nach Benzoylchlorid noch nicht verschwunden, so kann dies durch eventuell wiederholtes Auflösen mit wenig Aether und freiwilliges Abdunsten erreicht werden.

Nun wird in möglichst wenig Aether gelöst und zur Entfernung der beim Abdunsten entstandenen Benzoesäure mit Natriumcarbonatlösung entsäuert, gewaschen, getrocknet und wieder an der Luft verdunstet.

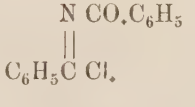
Der Rückstand wird, um ihn von Wasser und meist noch anhaftenden öligen Verunreinigungen zu befreien, auf Thon gestrichen und endlich aus kochendem Petrol-Aether umkristallisirt.

Diese Methode lieferte unter besonders günstigen Bedingungen, bei Verwendung von ganz

reinem Oxim vom Schmelzpunkt 134°, das anfangs nach der Vorschrift von V. Meyer und Wittenberg[7]) aus Desoxybenzoin und Amylnitrit dargestellt wurde, bis zu 20 Procent reines Chlorid.

In der Folge wurde das nach Auwers[8]) und Siegfeld aus Benzil hergestellte Oxim verwendet mit Rücksicht darauf, dass die Herstellung grösserer Mengen auf diesem Wege leichter zu bewerkstelligen war. Diese Darstellungsart lieferte zwar ein minder reines Product, dessen Schmelzpunkt, auch nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol meist noch etwas über oder unter 134° lag, indessen konnten aus diesem Material, das der Einfachheit halber ohne weitere Reinigung verwendet wurde, durchschnittlich circa 11 Prozent reines Chlorid vom Schmelzpunkt 84° erhalten werden.

Der Körper gab am Kupferdraht in der Bunsenflamme starke Chlorreaction und war nach den vorhergehenden Ausführungen folgende Structur wahrscheinlich:



Die Molekulargrösse wird durch folgende Bestimmung bestätigt:

[7]) Ber. d. deutschen chem. Ges. **21**. 1304.
[8]) Ber. d. deutschen chem. Ges. **93**. 792.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.
Gefriermethode.

Substanz-Menge	Lösungs-mittel	Erniedrig-ung	Molekulargewicht gefunden	berechnet
0,0419	20,0	0,05	210	243
0,0527	20,0	0,105	225	243
0,1440	20,0	0,265	225	243

Die Analyse gab folgende Werte:

0,2365 gr. Substanz gaben 0,09075 H_2O und 0,59755 CO_2,

0,3190 gr. Substanz gaben 17,5 a feuchten Stickstoff bei 19,5° Temperatur und 740 mm. Barometerstand,

0,1792 gr. Substanz gaben 0,109 gr. AgCl

berechnet für $C_{14}H_{10}NOCl$		gefunden I	II	III
C	68,99	68,979	—	—
H	4,10	4,26	—	—
N	5,75	—	6,06	—
Cl	14,6	—	—	15,0

Anfangs wurde versucht, den Körper aus Alkohol umzukrystallisiren und zur Vorsicht erst eine kleine Probe mit solchem gekocht, wobei der Schmelzpunkt sich nicht veränderte.

Nun wurde das übrige Chlorid vom Schmelzpunkt 81° in heissem Alkohol gelöst, und, da auch nach mehrstündigem Stehen eine Krystallisation

nicht eintrat, einige Zeit auf Eis gesetzt. Dabei wurde die Lösung zum grossen Teile fest, die entstandenen Krystalle vom Schmelzpunkt 120° konnten durch Absaugen auf Thon von der noch anhaftenden Lauge befreit werden und erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Benzoesäure (siehe unten).

Es war demnach hier schon Zersetzung eingetreten.

Auch beim reinen Chlorid trat nach mehrwöchentlichem Liegen im geschlossenen Rohr Geruch nach Benzoylchlorid auf und war der Schmelzpunkt auf 76° heruntergegangen, jedoch konnte durch Umkrystallisiren das noch nicht zersetzte Chlorid wieder rein erhalten werden.

Eine andere Portion reines, aber nicht absolut trockenes Chlorid zeigte schon nach zweitägigem Liegen im geschlossenen Wägerohr intensiven Geruch nach Salzsäure. Eine Probe davon in Aether gelöst und abgedunstet hinterliess Benzoesäure. Nun wurde das Ganze in Aether gelöst, entsäuert, getrocknet und gab erst nach langem Stehen wieder Krystalle.

Das denselben noch anhaftende Oel wurde durch Absaugen auf Thon entfernt und dieselben mit Petroläther gekocht, dabei ging nur ein Teil in Lösung und lieferte Nadeln vom Schmelzpunkt 84°, der Rückstand, löslich in Alkohol-Aether, gab beim Verdunsten Nadeln vom Schmelzpunkt 140 bis 43°, die sich später als Dibenzamid erwiesen. Ein grösserer Vorrat von 8 Gramm reinem Chlo-

rid war nach mehrwöchentlichem Liegen an der Luft unter Lichtabschluss ebenfalls zum grossen Teil zersetzt, der Schmelzpunkt auf 70° gesunken.

Ein Versuch, aus Petrol-Aether umzukrystallisiren, zeigte sich erfolglos.

Nun wurde mit etwas Chloroform in wenig Petrol-Aether gelöst, mit Natriumcarbonatlösung entsäuert und abgedunstet. Dabei gab etwa ein Drittteil der ursprünglichen Menge Krystalle vom Schmelzpunkt 84°, die weitere Krystallisation hatte den Schmelzpunkt 120 bis 43°, der bei vierstündigem Erwärmen im Dampfbade auf 143° stieg. Das Product ist identisch mit Dibenzamid.

Die Bildung des Letzteren erklärt sich damit, dass das Chlorid mit einem Moleküle Wasser in Reaction tritt, entsprechend folgender Formel:

Bei längerem Erwärmen spaltet sich das so entstandene Dibenzamid in Benzoesäure und Amoniak.

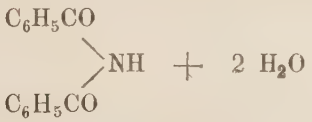
Wie ein Parallelversuch zeigte, wird reines Dibenzamid unter den gleichen Bedingungen ebenso zersetzt.

Die leichte Bildung von Dibenzamid erklärt auch dessen Entstehung bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxim ohne Eiskühlung. Der Aether kommt dabei zum lebhaften Sieden und

während das Pentachlorid einen Teil des letzteren zersetzt, tritt beim Oxim einfache Umlagerung ein, nach der Formel:

α Monoxim — Dibenzamid.

Bei weiterem Erhitzen mit Wasser addirt das Letztere noch zwei Molekule H_2O und es entsteht Benzoesäure und Benzoesaures Ammon:



gibt

$C_6H_5CO.OH$ und $C_6H_5CO.ONH_4$

Um die Zersetzlichkeit des Chlorides noch weiter zu illustriren, wurden folgende Versuche angestellt:

Es wurden je

1) eine Probe mit destillirtem Wasser,

2) eine solche mit Natriumcarbonatlösung,

3) mit verdünnter Schwefelsäure, angeschüttelt,

4) eine Probe Chlorid in Alkohol gelöst und dann mit Wasser soweit verdünnt, dass das Chlorid soeben noch in Lösung blieb und alle vier bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Bei Probe 2 war schon nach eintägigem Stehen deutlicher Nitrilgeruch wahrnehmbar, bei den übrigen Proben trat solcher erst allmählig und in geringerem Grade auf. In der Alkoholprobe war schon nach 2 Tagen sämmtliches Chlorid zersetzt, während die andern alle noch einen Teil des Chlorides unzersetzt enthielten, das in der Schwefelsäureprobe auch nach dreiwöchentlichem Stehen noch nicht verschwunden war.

In allen Fällen aber konnte in der Lösung die entstandene Benzoesäure mit Leichtigkeit in der gewohnten Weise nachgewiesen werden.

In ähnlicher Weise verlief die Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Chlorid. Es trat schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigem Stehen Nitrilgeruch auf, der beim Erwärmen im Wasserbad sehr stark wurde, der Niederschlag färbte sich in Folge Bildung von Chlorsilber heller und die Lösung, welche Benzoesäures Silber enthalten musste, wurde zum Nachweis desselben abfiltrirt und mit Salpetersäure angesäuert; es konnte dann durch Ausschütteln mit Aether die Benzoesäure isolirt und in der wässerigen Lösung das Silber als Chlorsilber nachgewiesen werden.

Ganz dieselbe Reaction lieferten in entsprechend kürzerer Zeit heisse Natriumcarbonatlösung und heisse Kalilauge. In beiden Fällen trat sofort intensiver Nitrilgeruch auf, völlige Lösung des Chlorids und im Aetherauszug der angesäuerten Lösung die Benzoesäure.

Mit verdünnter Salzsäure konnte das Chlorid auf 70 bis 80° Grad erwärmt werden, ohne sich zu verändern.

Beim Kochen mit starker Säure am Rückfluss kühler bis zur völligen Lösung, trat jedoch Zersetzung ein, nach dem Verdünnen mit Wasser konnte durch Aether Benzoesäure extrahirt werden, während die wässerige Lösung beim Verdunsten Chlorammonium hinterliess, nachweisbar als Platinsalmiak.

Derselbe Vorgang vollzieht sich beim Erhitzen des Chlorides mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180°.

Beim Oeffnen starker Nitrilgeruch, der Inhalt der Röhre gibt an Aether Benzoesäure ab und hinterlässt beim Verdunsten Chlorammonium.

Auch hier zerfällt das Chlorid zunächst wieder in Salzsäure, Benzoesäure und Benzonitril, welch letzteres dann, im ersten Fall durch die starke Säure, im zweiten durch die verdünnte Säure und den hohen Druck in der für diese Körper normalen Weise weiter verseift wird:

$$C_6H_5CN + 2\,H_2O$$

gibt

$$C_6H_5CO\,OH + NH_3$$

Ein Versuch durch Einwirkung von Harnstoff auf das Chlorid ein Substitutionsproduct zu erhalten, war erfolglos. Bei gewöhnlicher Temperatur trat eine Reaction nicht ein und Erwärmen

veranlasste sofort die Spaltung in Nitril und Benzoesäure.

Der Versuch, eine Synthese des Chlorides durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzoylchlorid und Benzonitril im zugeschmolzenen Rohr zu erzielen, fiel negativ aus.

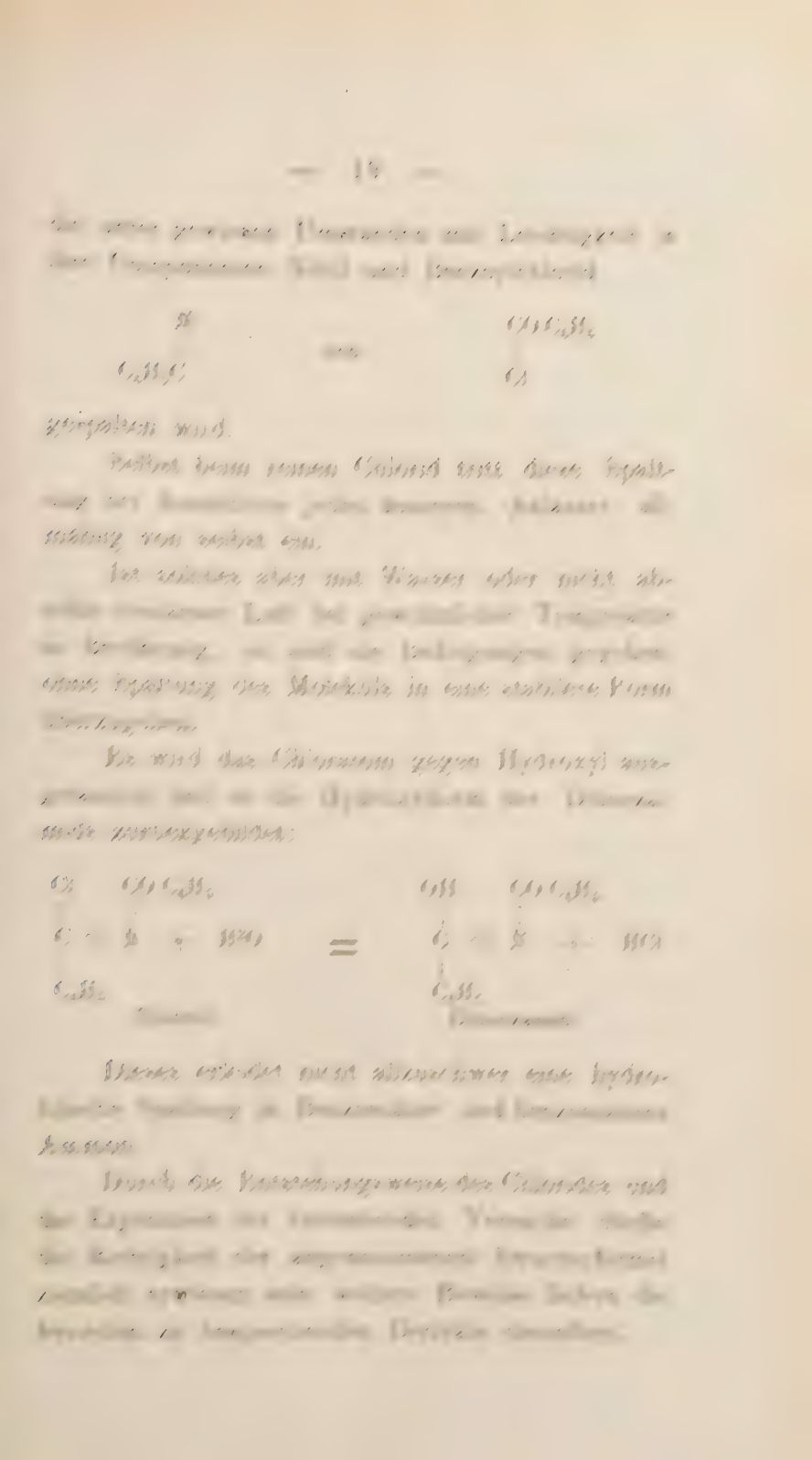
Fassen wir die gemachten Beobachtungen nochmals kurz zusammen, so ergibt sich, dass reines Chlorid relativ widerstandsfähiger ist, als das unreine Produkt, dass aber auch völlig reines, absolut trockenes, bei Luftabschluss aufbewahrtes Chlorid nach mehrwöchentlichem Liegen sich, wenn auch nur sehr langsam, in Nitril und Benzoylchlorid zu zersetzen beginnt.

Dieselbe Spaltung in Nitril und Benzoylchlorid (resp. Benzoesäure) veranlassen Silberoxyd, Natriumcarbonat, Kalilauge, Harnstoff, concentrirte heisse Salzsäure und Erhitzen mit Wasser auf 180°.

Andrerseits konnte das Chlorid mit verdünnter Salzsäure auf 70 bis 80° erwärmt werden, ohne sich zunächst merklich zu zersetzen, bei längerem Stehen mit verdünnter Säure tritt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig Zersetzung ein.

Beim Aufbewahren von reinem Chlorid in Berührung mit atmosphärischer Luft oder, in nicht absolut trockenem Zustande, auch bei Luftabschluss, trat als Zersetzungsproduct Dibenzamid auf.

Dieses verschiedenartige Verhalten erklärt sich damit, dass das Chlorid eine Verbindung ist,



II.

Benzoylirtes γ Monoxim.

Bei der Reinigung des vorstehend beschriebenen Chlorids, die anfangs, wie erwähnt, durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol versucht wurde, lieferten die Mutterlaugen zuletzt noch einen andern Körper, der den Schmelzpunkt 90° bis 100° zeigte und am Kupferdraht keine Chlorreaction mehr lieferte.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren konnte der Körper leicht gereinigt werden und zeigte schliesslich den glatten Schmelzpunkt 137°. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol gab folgende Zahlen:

Gefriermethode.

Substanz-Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	berechnet
0,193	20,0	0,145	327	—
0,3305	20,0	0,247	328	—

Da dieser Körper bei der Behandlung des α Monoxims mit Phosphorpentachlorid als Nebenproduct sich gebildet hatte, so war die Vermutung

nicht ausgeschlossen, dass derselbe durch die Wirkung des bei der Chlorirung sich bildenden Phosphoroxychlorids entstanden sein könnte, und um diese Frage aufzuklären, wurde folgender Versuch angestellt: 5 Gramm α Monoxim wurden auf dem Wasserbad in Benzol gelöst, filtrirt und zum Kochen erhitzt, dann die molekulare Menge Phosphoroxychlorid vorsichtig tropfenweise zugegeben, kurze Zeit erhitzt, sorgfältig mit Natriumcarbonat entsäuert, mit Sulfat getrocknet und verdunstet. Dabei resultirte ein Oel, das beim Stehen auf Eis über Nacht grösstenteils fest geworden, beim Uebergiessen mit Alkohol vollends krystallinisch wurde und nach dem Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 137° zeigte. Beim Zusammenschmelzen mit dem oben erhaltenen Product erwies es sich identisch.

Eine damit vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig vom Schmelzpunkt 16,57 ergab:

Gefriermethode:

Substanz Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	berechnet
0,1375	20,15	0,08	309	—
0,1925	20,15	0,12	310	—

Eine Bestimmung des Stickstoffgehaltes gab folgendes Resultat:

0,2126 gr. des Körpers lieferten 8,10 ccm. feuchten Stickstoff bei 15° Temperatur und 733,5 mm. Barometerstand.

Die Bildungsweise, das erhaltene Molekulargewicht und der Stickstoffgehalt deuten auf benzoylirtes γ Monoxim, dessen Molekulargewicht 329 beträgt; sein Stickstoffgehalt berechnet sich auf

4,26 % N.

und gefunden sind 4,30 % N.

Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, dass durch Auflösen des Körpers in alkoholischer Kalilauge, Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether daraus γ Monoxim gewonnen werden konnte.

Endlich wurde noch γ Monoxim in Natronlauge gelöst, Benzoylchlorid zugegeben und der dabei ausfallende Körper, über dessen Natur ein Zweifel nicht entstehen konnte, durch Umkrystallisiren gereinigt, Schmelzpunkt 137°, und mit dem oben erhaltenen zusammengeschmolzen. Beide waren identisch.

Der als Nebenprodukt erhaltene Körper ist also benzoylirtes γ Monoxim von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.ON \\ \quad\quad\quad\quad || \\ C_6H_5C—CO.C_6H_5 \end{array}$$

Derselbe Körper entsteht auch, wenn α Monoxim in der oben beschriebenen Weise mit Phosphoroxychlorid behandelt wird.

III.

Ammoniakderivat.

Benzoylbenzamidin.

Bei der Constitution des Chlorids war eine hohe Reactionsfähigkeit gegenüber organischen Basen vorauszusehen und um diese näher zu studiren, wurde zunächst die Einwirkung von Ammoniak versucht.

Zu diesem Zweck wurde das Chlorid in Alkohol gelöst, alkoholisches Ammoniak zugegeben, kurze Zeit erhitzt, dann mit Wasser verdünnt (Trübung), mit Aether ausgeschüttelt und letzterer verdunstet.

Dabei hinterblieb ein Oel, das mit Aether-Petrolaether sofort fest wurde und den Schmelzpunkt 92° bis 95° zeigte.

Derselbe stieg nach dem Auflösen in Aether und Ausfällen mit Petrolaether auf 98°.

Dieser Körper gibt mit Platinchlorid eine Verbindung vom Schmelzpunkt 238 bis 40°, bei 242° tritt Zersetzung ein.

Derselbe ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure und in Eisessig, unlöslich in Wasser. Die Eisessiglösung lässt bei freiwilligem Verdunsten den unveränderten Körper zurück.

Derselbe bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von alkoholischer Chloridlösung mit alkoholi-

schem Ammoniak einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt.

Besonders rein wurde der Körper in der Weise erhalten, dass das Chlorid in wasserfreiem Benzol gelöst und gasförmiges trockenes Ammoniak eingeleitet wurde, es wurde dann vom abgeschiedenen Chlorammonium einfach abfiltrirt und die Benzollösung im Wasserbad verdunstet, Schmelzpunkt 98°. Letztere Darstellungsmethode liefert zugleich den Beweis, dass für den Eintritt der Reaction die Gegenwart von Wasser nicht erforderlich ist und somit nur ein Austausch des Chloratomes im Chlorid gegen die NH_2-Gruppe stattgefunden hatte. Dem erhaltenen Körper musste demnach folgende Formel zukommen:

$$C_6H_5C(=N.CO.C_6H_5)-NH^2$$

nach der Gleichung

$$C_6H_5C(=N.CO.C_6H_5)-Cl + NH_3 = C_6H_5C(=N.CO.C_6H_5)-NH_2 + HCl$$

Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig vom Schmelzpunkt 16,57 bestätigte diese Annahme:

Gefriermethode.

Substanz-Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
0,13925	20,25	0,128	210	224
0,2365	20,25	0,202	225	224
0,3040	20,25	0,260	225	224

Ausserdem spricht auch die leichte Entstehung des Körpers ohne jede Wärmeanwendung schon bei gewöhnlicher Temperatur dafür, dass eine tiefergreifende Reaction nicht stattgefunden hat.

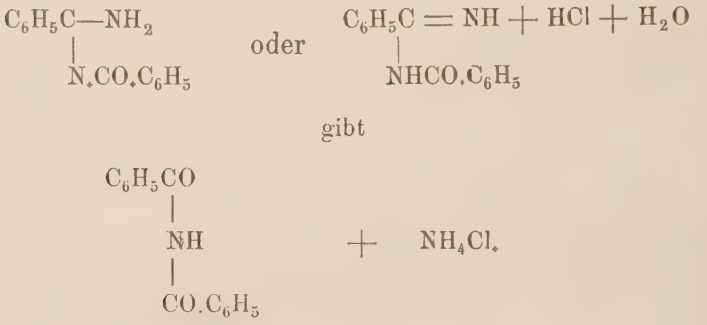
Seiner Formel nach musste dieses Ammoniakderivat des Chlorids ein Isomeres des von Pinner beschriebenen Benzoylbenzamidins sein, dem derselbe folgende Formel zuteilt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = NH \\ \quad | \\ \quad NH\ CO.C_6H_5 \end{array}$$

und um nun mit diesem Produkt zu vergleichen, wurde solches nach folgender, von Pinner gegebenen Vorschrift hergestellt:

Ein Gemisch aus gleichen Teilen Benzonitril und Benzol wird unter Eiskühlung allmählig mit concentrirter Schwefelsäure gemischt und 24 Stunden stehen gelassen. Dann unter sorgfältiger Kühlung mit der 8- bis 10fachen Menge Wasser verdünnt, nachdem vorher das überstehende Benzol im Scheidetrichter abgehoben, dann vom abgeschiedenen Kyanphenin abfiltrirt, unter sorgfältiger Eiskühlung mit Natronlauge übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und abgedunstet. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol soll der Schmelzpunkt bei 106° liegen. Dieser Körper zeigte sich, abgesehen von einer geringen, den Schmelzpunkt des aus Chlorid erhaltenen Körpers beeinflussenden Verunreinigung, mit letzterem iden-

tisch. Beide liefern bei 2 bis 3 Minuten langem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf 70° bis 80°, wobei zunächst Lösung eintritt, einen Nadelbrei vom Schmelzpunkt 145 bis 46°, der sich leicht als Dibenzamid charakterisiren liess. Der Vorgang ist einfach der folgende:



Der anfangs auffallend niedere und sehr langsam sich erhöhende Schmelzpunkt des nach Pinner hergestellten Körpers liess die Annahme zu, dass zunächst ein Gemisch mehrerer Körper vorlag. Und um eine eventuell mögliche Trennung zu versuchen, wurde erstens eine Probe in Alkohol gelöst, mit Natriumcarbonat geschüttelt, mit Aether extrahiert u. s. w.; eine zweite Probe wurde in Aether gelöst, Chlorwasserstoffgas eingeleitet, das entstandene Chlorhydrat mit Natriumbicarbonat zerlegt und wieder mit Aether extrahiert, beides ohne Erfolg.

Eine neue Darstellung nach Pinner'scher Vorschrift unter sehr starker Eiskühlung, Maximum der Erwärmung + 10°, lieferte nur eine ver-

hältnissmässig geringe Menge Amidin und um die Ausbeute günstiger zu gestalten, wurde bei einem weiteren Versuche die Temperatur bis auf + 30° gesteigert; dabei wurden fast 90 % Ausbeute erhalten, indessen zeigte das Reactionsprodukt den Schmelzpunkt 60° bis 65° und war derselbe auch durch zahlreiches Umkrystallisiren, Entsäuern, Kochen mit Wasser etc. nicht in die Höhe zu bringen.

Durch Behandeln mit absolutem Aether konnte daraus ein schwerer löslicher Teil isolirt werden vom Schmelzpunkt 125 bis 27°, während der gelöste Teil schon nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 106° erreichte.

Der erstere Körper erwies sich bei näherer Betrachtung als Benzamid.

Um zu entscheiden, ob die Temperaturerhöhung die Bildung von Benzamid veranlasst hatte, wurden zwei neue Proben angestellt und zwar:

1) unter starker Kühlung, Maximum der Erwärmung + 10°, und
2) bei geringer Kühlung, Erwärmung bis auf + 40°.

Probe 1) lieferte viel Kyanphenin und wenig Amidin, Probe 2) dagegen wenig Kyanphenin und ausschliesslich Benzamid.

Zur Bildung von Amidin war es also im zweiten Falle überhaupt nicht gekommen und wurde bei fernerer Darstellung die Temperatur nicht über + 10° gesteigert. Die Bildung grösserer Mengen

von Kyanphenin als Nebenprodukt scheint unvermeidlich zu sein. —

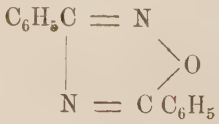
Kochen mit Kalilauge spaltet das Amidin in Ammoniak, Benzonitril und Benzoesäure.

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verursacht ebenso wie Salzsäure die Bildung von Dibenzamid.

Beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung liefert das Amidin, ähnlich wie das Chlorid, hier unter Abspaltung von Ammoniak, Dibenzenylazoxim, nach der Formel

gibt zunächst

dann unter Abspaltung von H_2O



Wenn man annimmt, dass ein direkter Austausch des Chloratomes gegen den Ammoniakrest stattfindet, so kommt man zu dieser Formel für das Amidin:

$$C_6H_5C(=N.CO\,C_6H_5)-NH_2$$

welche sich von folgender, von Pinner angenommenen

$$C_6H_5C(-NH.CO.C_6H_5)=NH$$

durch die Lage der Doppelbindung unterscheidet. Es ist vorläufig nicht möglich, unter beiden Arten eine bestimmte Wahl zu treffen.

Bei Annahme der zweiten Formel müsste ausser der Substitution, der Platzwechsel eines Wasserstoffatomes, beziehungsweise die Verschiebung einer Doppelbildung angenommen werden. Dadurch würde aber auch die gemachte Beobachtung verständlich, dass durch Benzaldehyd sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, — es trat sofort Lösung ein, — als auch bei mehrere Minuten andauerndem Kochen auf freier Flamme, eine Einwirkung nicht zu erzielen war, und dass ferner das Amidin mit Benzolsulfochlorid eine auf das Vorhandensein einer Imidgruppe deutende, in Kalilauge unlösliche Verbindung lieferte (siehe unten).

IV.

Anilinverbindung.

Ebenso leicht wie mit Ammoniak reagirt das Chlorid mit Anilin.

Die Darstellung dieser Verbindung wurde in folgender Weise vorgenommen.

Das Chlorid wurde mit absolutem Alkohol übergossen und allmählig eine Lösung von ungefähr der molekularen Menge Anilin in absolutem Alkohol hinzugefügt. Das Chlorid vorher durch Erwärmen in Lösung zu bringen ist nicht erforderlich und im Hinblick auf seine leichte Zersetzlichkeit auch nicht ratsam.

Erst nach dem Zusatz der Anilinlösung, wobei Trübung eintrat, wurde bis zur völligen Klärung kurze Zeit im Wasserbad erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Aether in der gewöhnlichen Weise extrahirt. Die erhaltenen Krystalle konnten durch Waschen und durch wiederholtes Auskochen mit Petrolaether völlig vom Anilinüberschuss befreit werden und hatten schliesslich den Schmelzpunkt 143°.

Der Körper, dem entsprechend seiner Bildung sowohl diese

$$\begin{array}{l} C_6H_5C-NH.C_6H_5 \\ \quad\quad\| \\ \quad\quad N-CO.C_6H_5 \end{array}$$

als die folgende Structurformel

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = N.C_6H_5 \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\;\; NH.CO.C_6H_5 \end{array}$$

zukommen konnte, lieferte bei der Analyse folgende Werte:

1) 0,21225 gr. Substanz gaben 0,10325 H_2O und 0,6255 CO_2.

2) 0,095 gr. Substanz gaben 8,3 ccm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 25^0 und 738 mm. Barometerstand

berechnet für	gefunden	
$C_{20}H_{16}N_2O$	I	II
C 80,0	80,037	—
H 5,33	5,405	—
N 9,33	—	9,454

Die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung bestätigen gleichfalls die obige Formel. Die erhaltenen Zahlen sind:

1) in Benzol, Gefriermethode

Substanz-Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
0,11725	16,2	0,116	312	300
0,26575	16,2	0,255	322	300

2) in Eisessig, Gefriermethode:

Substanz-Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	berechnet
0,268	18,4	0,181	313	300
0,39175	18,4	0,275	302	300
0,6305	18,4	0,420	319	300
0,8620	18,4	0,555	332	300

Durch Eisessig wird diese Anilinverbindung auch bei mehrere Minuten dauerndem Kochen und Abdunsten auf dem Wasserbad nicht verändert. Dagegen trat bei freiwilligem Abdunsten der Eisessiglösung Zersetzung ein.

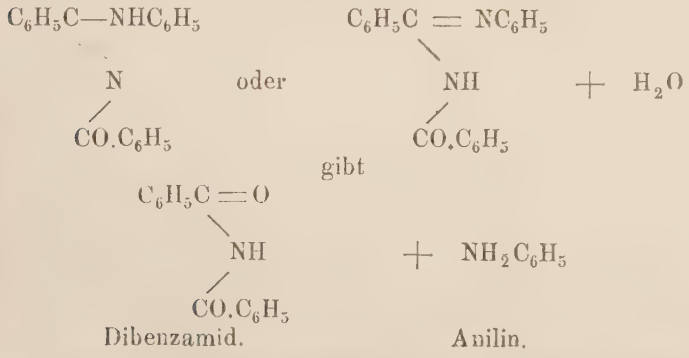
Die im letztern Falle zurückbleibenden Krystalle hatten den Schmelzpunkt 147° und konnten bei näherer Betrachtung leicht als Dibenzamid erkannt werden.

Da bei dieser Reaction das Anilin sich musste abgespalten haben, so wurde, um letzteres nachzuweisen, der ganze Rückstand mit Wasser aufgenommen, vom Dibenzamid abfiltrirt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure abgedunstet.

Schon hierbei konnte durch die intensive Gelbfärbung eines in die Lösuug getauchten Fichtenspanes die Gegenwart von Anilin konstatirt werden; um dasselbe aber noch weiter zu identifiziren, wurde der Rückstand mit Kalilauge übersättigt, mit Benzolsulfochlorid auf dem Wasserbad bis zur klaren Lösung und dem Verschwinden des

Geruches nach Sulfochlorid erwärmt, dann mit Salzsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und verdunstet, nun mit Aether-Petrolaether wieder aufgenommen und bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet.

Der Rückstand konnte dann einerseits durch die charakteristische, briefcouvertähnliche Krystallform und andrerseits durch Zusammenschmelzen mit reinem Anilinsulfon, leicht als solches nachgewiesen werden. Der Vorgang bei dieser Zersetzung vollzieht sich ganz einfach im Sinne dieser Gleichung:



Dibenzamid. Anilin.

Dass hier lediglich eine Wasserwirkung vorliegt, geht daraus hervor, dass der Anilinkörper auch schon beim Kochen mit Wasser dieselbe Zersetzung erfährt. Ganz dieselbe Reaction bewirkt auch Salzsäure und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Kochen mit Essigsäureanhydrit verändert den Körper nicht, auch gegen Natriumamalgam zeigte derselbe bei mehrstündigem Kochen in absolut alkoholischer Lösung sich widerstandsfähig.

In Natronlauge ist er etwas löslich, kann aber durch Einleiten von Kohlensäure wieder unverändert ausgefällt werden.

Eine Behandlung mit Hydrazin, aus Sulfat und Natriumbicarbonat, in alkoholischer Lösung erwies sich erfolglos. Dagegen vollzieht sich eine Spaltung bei Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung.

Dabei wird Anilin frei und unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes entsteht Dibenzenylazoxim in genau derselben Weise wie beim Ammoniakderivat.

V.

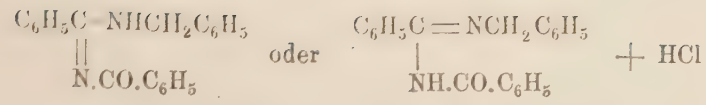
Benzylaminderivat.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Chlorid in Aether gelöst und dieser Lösung eine solche von Benzylamin in Aether zugetropft. Es entstand sofort ein weisser Brei, der durch Auswaschen mit Aether auf dem Saugfilter und durch Auskochen mit Alkohol vom Benzylaminüberschuss befreit, Krystalle vom Schmelzpunkt 147° gab.

Die Bildung dieses Körpers veranschaulicht folgende Gleichung:

$$C_6H_5C(Cl)=N.CO\,C_6H_5 \quad + \quad H_2N\,CH_2C_6H_5$$

gibt



Dem entsprechen auch die Resultate der Analyse

0,17425 gr. Substanz gaben 0,09375 H_2O und 0,5080 CO_2.

0,231 gr. Substanz gaben 18,2 ccm. feuchten Stickstoff bei 733 mm. Barometerstand und 17° Temperatur,

demnach sind

berechnet für		gefunden	
$C_{21}H_{18}N_2O$		I	II
C	80,254	80,37	—
H	5,73	5,97	—
N	8,91	—	8,813

Ebenso der Ausfall der Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig vom Schmelzpunkt 16,315.

Gefriermethode.

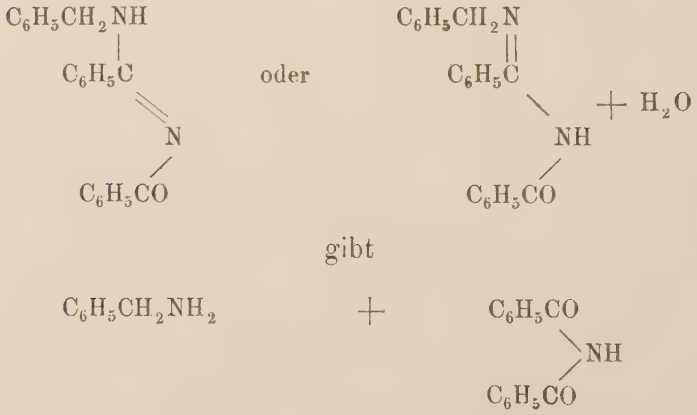
Substanz-Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
0,2625	18,7	0,155	352	314
0,562	18,7	0,345	339	314
0,8745	18,7	0,525	349	314

Was die Eigenschaften des Benzylaminkörpers betrifft, so erwiesen sich dieselben ganz ähnlich denen der Anilinverbindung. Lösen in Eisessig

und Abdunsten im Wasserbad verändert auch diesen Körper nicht, während bei freiwilligem Abdunsten dieser Lösung, genau wie bei jenem, Zersetzung eintritt in Dibenzamid und Aminbase.

Zum Nachweise des abgeschiedenen Benzilamins wurde genau ebenso wie in der vorhin beschriebenen Weise die Sulfonverbindung vom Schmelzpunkt 79° hergestellt und durch Zusammenschmelzen mit reinem Benzylaminsulfon die Identität festgestellt.

Die Spaltung vollzieht sich ganz analog derjenigen des Anilinderivates:



Diese Spaltung erreicht man auch durch 3 Minuten langes Erwärmen des Benzylaminkörpers mit stark verdünnter Salzsäure auf 70° bis 80°. Es tritt zunächst Lösung, dann Abscheidung von Dibenzamid ein.

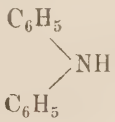
VI.

Die Versuche, durch

Einwirkung secundärer Aminbasen auf das Chlorid

entsprechende Reactionsproducte zu erhalten, erwiesen sich bis jetzt als erfolglos.

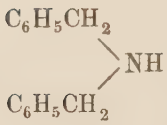
Zunächst wurde Diphenylamin



mit dem Chlorid in Wechselwirkung gebracht und die Reactionsbedingungen in jeder denkbaren Weise variirt, immer trat jedoch Zersetzung des Chlorids ein in Benzonitril und Benzoesäure, während das Amin unverändert wieder zurückgewonnen wurde.

Da in diesem Falle möglicherweise der negative Character der beiden Phenylgruppen den Eintritt der Reaction konnte verhindert haben, so wurde eine weitere Versuchsreihe mit einem Amin von ausgesprochen basischen Eigenschaften angestellt.

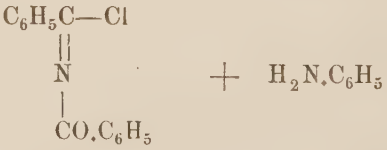
Es wurde hierzu das durch Erhitzen von β Dibenzylhydroxylamin mit Jodwasserstoffsäure erhaltene Dibenzylamin



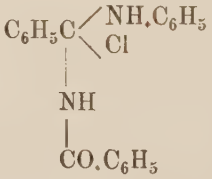
verwendet.

Aber auch mit diesem letzeren konnte kein besseres Resultat erzielt werden, auch hier endete der Versuch immer mit der Zersetzung des Chlorids.

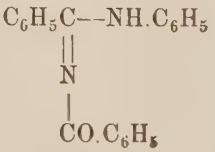
Demnach müsste man annehmen, dass für den Eintritt der Reaction die Gegenwart zweier Wasserstoffatome erforderlich wäre, so dass zunächst unter Lösung der Doppelbindung eine Anlagerung stattfindet, der erst in zweiter Linie die Abspaltung von HCl folgt. Es würde also z. B. die Bildung des Anilinderivates in folgenden Phasen verlaufen:



gibt zunächst als Additionsproduct

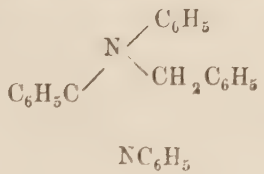


dann unter Abspaltung von HCl



Da jedoch Beckmann und Fellrath[9]) durch Einwirkung sekundärer Aminbasen auf Benzanilidimidchlorid entsprechende Körper bereits dargestellt haben, so z. B. durch Einwirkung von Benzylanilin das

Phenylbenzyl-Phenyl-Benzenylamidin,



so dürfte es durch weitere Fortsetzung dieser Untersuchungen vielleicht dennoch gelingen, eine Vereinigung des Chloridrestes mit secundären Aminbasen zu erreichen.

VII.

Hydrazinderivat.

Gegenüber dem Hydrazin und seinen Verbindungen zeigt das Chlorid genau dieselbe Reactionsfähigkeit wie mit den primären Aminen.

Die Darstellung des Hydrazinderivates geschah in nachstehender Weise.

Ein Teil Chlorid wurde mit kaltem Alkohol übergossen, andrerseits wurden 2 Teile Hydrazinsulfat mit wenig Wasser angeschüttelt, der ersten

[9]) Liebig's Annalen der Chemie 273.

Mischung zugefügt und nach Zusatz einer entsprechenden Menge Natriumbicarbonat das Ganze unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden sich selbst überlassen.

Nachdem die Gasentwicklung aufgehört, wurde mit Wasser stark verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedunstet.

Der Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und hatte den Schmelzpunkt 189°.

Bei der ausserordentlich leichten und glatten Entstehung war auch hier, entsprechend den vorher angeführten Aminverbindungen, lediglich der Austausch des Chloratomes gegen den Hydrazinrest anzunehmen und dem erhaltenen Körper die Structurformel

$$C_6H_5C(=N\text{—}NH\text{—}NH_2)\text{—}N.CO.C_6H_5 \quad \text{oder} \quad C_6H_5C(\text{—}NH.CO.C_6H_5)=N\text{—}NH_2$$

zu erteilen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

1) 0,132 gr. Substanz gaben 0,0695 H_2O und 0,3405 CO_2
2) 0,1335 gr. Substanz gaben 0,06625 H_2O und 0,3427 CO_2
3) 0,13675 gr. Substanz gaben 22,2 ccm. feuchten Stickstoff bei 737 mm. Barometerstand und 22° Temperatur,

berechnet für		gefunden		
$C_{14}H_{13}N_3O$		I	II	III
C	70,293	70,35	70,02	—
H	5,44	5,85	5,51	—
N	17,523	—	—	17,82

Das Molekulargewicht des Körpers berechnet sich demnach auf 239, statt dessen lieferte aber die Bestimmung desselben nur etwa den halben Wert.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig vom Schmelzpunkt 16,474

Gefriermethode

I.

Substanz-Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	berechnet
0,1070	16,5	0,216	120	239
0,1475	16,5	0,290	117	239

ebenso eine zweite Bestimmung in Eisessig vom Schmelzpunkt 16,455

Gefriermethode

II.

Substanz-Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	berechnet
0,055	18,85	0,095	122	239
0,1155	18,85	0,195	122	239
0,1730	18,85	0,285	125	239
0,3115	18,85	0,505	127	239

Um diese Erscheinung aufzuklären, wurde nun ein Teil des Hydrazinkörpers eine Stunde lang bei 140° getrocknet und damit von Neuem eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen in Eisessig vom Schmelzpunkt 16,085

Gefriermethode

III.

Substanz-Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	berechnet
0,0545	20,4	0,048	217	239
0,0920	20,4	0,085	211	239
0,13275	20,4	0,120	211	239
0,1810	20,4	0,163	212	239

Die Eisessiglösung von der letztbeschriebenen Bestimmung wurde nun an der Luft freiwillig abgedunstet und der daraus zurückgewonnene Hydrazinkörper nochmals zu einer Molekulargewichtsbestimmung benutzt, in Eisessig vom Schmelzpunkt 15,862.

Gefriermethode

IV.

Substanz-Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	berechnet
0,07575	21,45	0,102	115	239
0,13425	21,45	0,202	120	239

Dass hier nicht etwa Dissociationserscheinungen das Molekulargewicht reduzirten, ging aus der Untersuchung des Hydrazinkörpers im Apparat für electrische Leitfähigkeit hervor.

Die Leitfähigkeit seiner Lösung in Eisessig erwies sich geringer als diejenige von destillirtem Wasser.

Die Erklärung für dieses scheinbar abnorme Verhalten ergibt sich aus der Vergleichung der Molekulargewichtsbestimmung Nr. III mit den übrigen Bestimmungen und dürfte dahin zu formuliren sein, dass der Hydrazinkörper ein Molekül Wasser gebunden enthält, das ihm durch Trocknen entzogen werden kann, das aber im gegebenen Falle (Bestimmung IV) stets von neuem wieder aufgenommen wird.

Um zu konstatiren, ob thatsächlich ein Molekül Wasser festgehalten war, wurden 0,50525 gr. frisch bereiteter und 12 Stunden auf Thon getrockneter Hydrazinkörper mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure getrocknet.

Die Abnahme betrug entsprechend einem Molekul Wasser

	berechnet
7,06%	7,0 %

Dieser Hydrazinkörper zeichnet sich durch eine ganz aussergewöhnliche Widerstandsfähigkeit aus, die im Gegensatz zu den bisher gemachten Beobachtungen eigentlich auf eine Ringbildung schliessen lässt.

Fehling'sche Lösung wird selbst bei energischem Kochen nicht reduzirt.

Verdünnte Salzsäure verändert den Körper nicht, concentrirte löst bei längerem Kochen allmählich auf, doch fällt beim Erkalten der unveränderte Körper wieder aus. Kalilauge löst ziemlich leicht und beim Ansäuern wird der Hydrazinkörper wieder ausgefällt.

Sechsstündiges Kochen einer absolut alkoholischen Lösung desselben mit Natriumamalgam wirkt nicht ein.

Ebenso widerstandsfähig zeigte sich der Hydrazinkörper gegen oxydirende Mittel, während Kaliumpermanganat durch Hydrazinsulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt wird, trat beim Hydrazinderivat erst beim starken Erhitzen allmählig Entfärbung ein.

Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die aetherische Lösung des Körpers wurde ein Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 220 bis 23° erhalten, dasselbe löst sich beim Erwärmen in Natriumcarbonatlösung und beim Abkühlen fällt der freie Hydrazinkörper wieder aus, ebenso kann derselbe durch Lösen des Chlorhydrates in Natronlauge und Ausfällen mit Kohlensäure wieder daraus isolirt werden.

Die mit dem Chlorhydrat vorgenommene titrimetrische Bestimmung des Salzsäuregehaltes gab folgendes Resultat:

0,2035 gr. Substanz verbrauchten 3,8 ccm. $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge

berechnet auf	
1. Molekul HCl	gefunden
13,25 %	13,62 %

Eine Einwirkung von Benzaldehyd war auch durch längeres Erhitzen nicht zu erzielen, dagegen lieferte der Hydrazinkorper mit Benzolsulfochlorid die auf das Vorhandensein einer NH_2-Gruppe deutende, in Natronlauge lösliche Sulfonverbindung (siehe unten).

Eine Reaction, die trotz allem für die Annahme einer offenen Formel spricht.

Demnach wäre dieser Sulfonverbindung folgende Formel zu geben

$$C_6H_5C(=NH)-NHSO_2C_6H_5 \quad \text{oder} \quad C_6H_5C(=N-NHSO_2C_6H_5)=NCO.C_6H_5$$

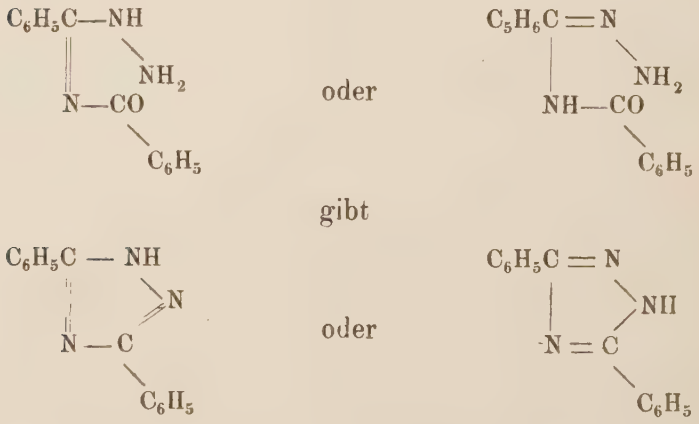
Die Richtigkeit der angenommenen Molekulargrösse ist gesichert durch folgende Bestimmung in Eisessig:

Gefriermethode.

Substanz-Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	berechnet
0,08075	19,6	0,045	351	379
0,13275	19,6	0,075	352	379
0,19475	19,6	0,105	369	379

Die Entstehung eines ringförmigen Körpers bei der Einwirkung von Hydrazin auf das Chlorid

wäre zunächst in der Weise erklärlich, dass der Wasserstoff der Amidgruppe mit dem Sauerstoff der Benzoylgruppe als Wasser ausgetreten wäre, nach der Formel

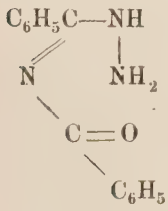


und wäre ein solcher Körper zu betrachten als Oximidoverbindung, deren Sauerstoffatom durch Stickstoff resp. Imid substituirt ist. Indessen ist eigentlich schon durch die Resultate der Analyse der Beweis geliefert, dass ein solcher Körper nicht vorliegen kann, denn das Verhältnis von C, H und N würde für diesen Körper, also für $C_{14}H_{11}N_3$ sich

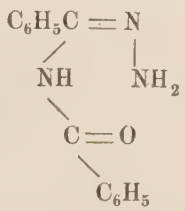
berechnen auf		und gefunden sind		
	%	I	II	III
C	76,0	70,35	70,02	—
H	4,98	5,85	5,51	—
N	19,0	—	—	17,82

Ausser dieser Ringformel, die nach den vorstehenden Betrachtungen kaum in Frage kommen

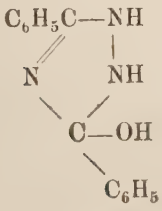
dürfte, wäre aber noch eine dritte Möglichkeit denkbar, nämlich die, dass ein Ringschluss dadurch zu Stande kommt, dass der Sauerstoff der Benzoylgruppe durch Umlagerung eines Wasserstoffatomes der Amidgruppe in eine Hydroxylgruppe übergeht, dass also der zunächst entstandene Körper



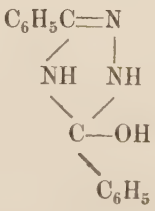
oder



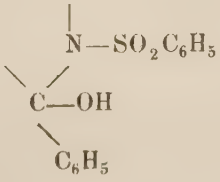
sich weiter umlagert in



oder

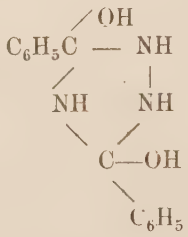


Für die Annahme dieser Formel sprechen alle Eigenschaften des Körpers, selbst die Entstehung einer in Natronlauge löslichen Verbindung bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid könnte dadurch eine Erklärung finden, dass die Hydroxylgruppe unter dem Einflusse der benachbarten Sulfongruppe



sich wie ein Säurehydroxyl verhält. Ausserdem würde dann das Bestreben des Hydrazinkörpers, ein Molekul Wasser zu binden, damit erklärlich sein, dass derselbe die Neigung hat, durch Addition der Elemente des Wassers auch die zweite noch vorhandene Doppelbindung aufzulöseu.

Es würde dann also entstehen:



Nach dieser Annahme müssten im wasserfreien Körper eine, im wasserhaltigen zwei Hydroxylgruppen vorhanden sein und um darüber Aufschluss zu erhalten, wurde der Hydrazinkörper mit Acetylchlorid auf freier Flamme gekocht und eine zweite Probe desselben mit Phosphorpentachlorid so lange auf freier Flamme erhitzt, bis das Gemisch geschmolzen war und anfing zu sublimiren.

Beide Proben wurden dann mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat entsäuert, mit Aether ausgeschüttelt und in beiden Fällen wurde der Hydrazinkörper unverändert zurückgewonnen.

VIII.

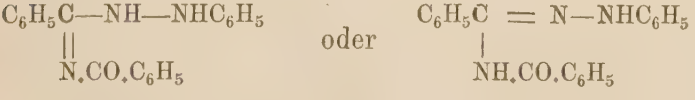
Phenylhydrazinverbindung.

Da also auf diese Weise ein Aufschluss über die Structur nicht erhalten werden konnte, wurde versucht, ob das Chlorid auch mit Phenylhydrazin eine Verbindung liefern würde.

Zu diesem Zweck wurde das Chlorid mit der molekularen Menge freiem Phenylhydrazin in absolut alkoholischer Lösung gemischt, durch Erwärmung im Wasserbad die zunächst auftretende Abscheidung wieder zur Lösung gebracht, dann mit Wasser verdünnt und wie gewöhnlich mit Aether extrahirt.

Das erzielte Product wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt und hatte endlich den Schmelzpunkt 105°.

Als Structurformel war zunächst anzunehmen:



Bei der Analyse gaben

1) 0,1015 gr. Substanz 0,048 H_2O und 0,28275 CO_2,

2) 0,1345 gr. Substanz gaben 15,2 ccm feuchten Stickstoff bei 735 mm. Barometerstand und 9° Temperatur,

berechnet für		gefunden	
$C_{20}H_{17}N_3O$		I	II
C	76,19	75,98	—
H	5,39	5,25	—
N	13,33	—	13,14

Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig vom Schmelzpunkt 16,95 gab folgende Zahlen:

Gefriermethode.

Substanz-Menge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht gefunden	berechnet
0,1025	18,4	0,075	290	315
0,1325	18,4	0,096	293	315
0,1700	18,4	0,120	300	315

Auch dieser Körper zeigte sich ebenso widerstandsfähig wie die Hydrazinverbindung. Derselbe wird durch Fehling'sche Lösung nicht verändert, ebensowenig durch verdünnte und concentrirte Salzsäure.

Beim Kochen mit Kalilauge tritt allmählig Lösung ein, aber schon beim Verdünnen der Lösung scheidet sich der Körper wieder ab und kann durch Aether unverändert extrahirt werden.

Mehrstündiges Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam verändert ebenfalls den Körper nicht.

Auch konnte derselbe in gleicher Weise wie die Hydrazinverbindung mit Acetylchlorid und mit Phosphorpentachlorid behandelt werden, ohne irgend eine tiefgreifende Veränderung zu erleiden. In absolutem Aether gelöst, gab derselbe beim Einleiten von Salzsäuregas ein Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 170°, aus dem durch Zersetzen mit Kalilauge der ursprüngliche Körper zurückgewonnen wurde.

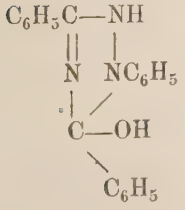
Bei der Bestimmung des Salzsäuregehaltes im Chlorhydrat brauchten

0,3570 gr. Substanz 10,3 ccm. $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, berechnet

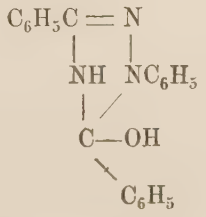
auf 1 Molekül HCl	gefunden
1,384%	1,58 %

Benzolsulfochlorid liefert damit eine in Kalilauge unlösliche Sulfonverbindung (siehe unten.)

Eine Ringbildung wäre auch bei diesem Derivat denkbar und würde die Structurformel folgendermassen zu schreiben sein:

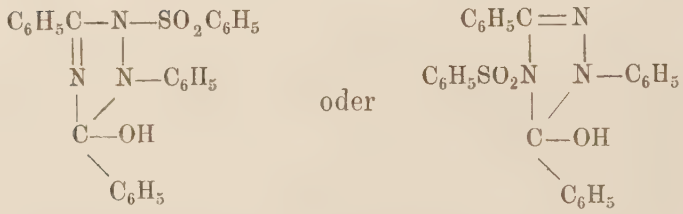


oder



Dem entsprechen alle Eigenschaften des Körpers.

Der Umstand, dass dessen Sulfonverbindung, der demnach folgende Structur zukommen würde



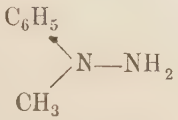
im Gegensatz zu dem ganz ähnlich constituirten Sulfon der Hydrazinverbindung, in Kalilauge nicht löslich ist, könnte damit eine Erklärung finden, dass in diesem Falle die Sulfongruppe zu entfernt sitzt, um das Hydroxyl beeinflussen zu können. Auf eine quantitative Bestimmung des Schwefelgehaltes in den angeführten Sulfonverbindungen musste vorläufig verzichtet werden, da es in der Folge nicht mehr gelingen wollte, die für die Bildung dieser leicht zersetzlichen Körper erforderlichen Bedingungen wieder zu treffen.

IX.

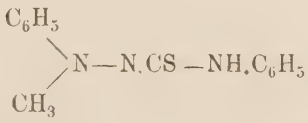
Methylphenylhydrazinderivat.

Da nach dem Vorstehenden ein Aufschluss über den Eintritt oder Nichteintritt einer Ringbildung nicht zu erhalten war, wurde das Chlorid nun noch mit einer unsymetrischen, secundären

Hydrazinverbindung in Reaction gebracht und dazu das Methylphenylhydrazin gewählt



Dieser Körper konnte von Kahlbaum bezogen werden, und um sicher zu sein, dass hier wirklich die unsymetrische Form vorlag, wurde eine Probe davon verwendet, um durch Behandlung mit Phenylsenföl das von E. Fischer[10]) beschriebene



Methyl-diphenyl-sulfo-semicarbazid vom Schmelzpunkt 154° darzustellen.

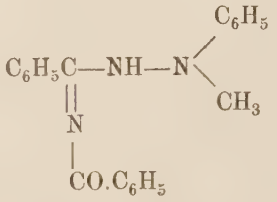
Die Einwirkung des Methylphenylhydrazins auf das Chlorid geschah einfach in der Weise, dass dieses mit absolutem Alkohol übergossen, eine überschüssige Menge der freien Base zugetropft und durch ganz schwaches Erwärmen im Wasserbad das Chlorid zur Lösung gebracht wurde.

Durch Verdünnen mit Wasser, extrahiren mit Aether und Auskochen des Aetherrückstandes mit Petrolaether, um den Ueberschuss an Methylphenylhydrazin zu entfernen, wurde ein Körper vom Schmelzpunkt 125° erhalten.

[10]) Liebig's Annalen der Chemie 1877 Bd. 190.

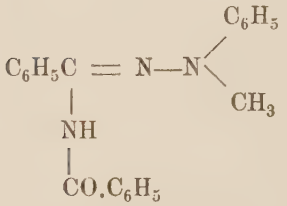
Derselbe war zum Unterschied von den bisher dargestellten Verbindungen gelb gefärbt und waren auch hier zwei verschiedene Structurformeln denkbar, nämlich:

I



oder

II



Bei der Analyse lieferten

0,1165 gr. Substanz 0,3263 . CO_2 und 0,0625 H_2O,

0,1980 gr. Substanz gaben 22 ccm. feuchten Stickstoff bei 745 mm. Barometerstand und 9° Temperatur

berechnet für		gefunden	
$C_{21}H_{19}N_3O$		I	II
C	76,59	76,4	—
H	5,77	5,9	—
N	12,77	—	13,09

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig.

Gefriermethode

Substanz-Menge	Lösungs-mittel	Erniedrig-ung	Molekulargewicht gefunden	berechnet
0,11825	20,0	0,07	330	329
0,16075	20,0	0,09	347	329
0,21625	20,0	0,125	337	329

Bei der Entstehung dieses Körpers war nun die Möglichkeit einer Ringbildung von vornherein ausgeschlossen, dementsprechend war aber auch die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien eine weit geringere als bei den vorher angeführten.

Durch Kalilauge wird die Methylphenylhydrazinverbindung zwar ebenfalls nicht verändert, — beim Kochen damit geht der Körper allmählig in Lösung, scheidet sich beim Erkalten aber grösstenteils wieder ab und kann durch Extrahiren mit Aether quantitativ wieder zurückgewonnen werden — aber schon durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die Verbindung gespalten in Ammoniak, Benzoesäure und Methylanilin.

Dieselbe Zersetzung verursacht Erwärmen mit concentrirter Säure und Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung. Im Vergleich mit der ausserordentlichen Widerstandsfähigkeit des Hydrazin- und Phenylhydrazinderivates würde die leichte Zersetzlichkeit der Methyl-Phenylhydrazinver-

bindung als Beweis dafür zu betrachten sein, dass in den beiden ersteren wirklich Ringbildung eingetreten ist, wenn dieser leichtere Zerfall nicht andrerseits auch hier dadurch erklärt werden könnte, dass durch das Vorhandensein der Methylgruppe der Zusammenhang des Moleküls gelockert ist.

Da es auf diesem Wege somit nicht entschieden werden kann, welcher von den verschiedenen Formeln der Vorzug zu geben ist, so werden weitere positive Beweise für die Constitution der besprochenen Derivate erst durch eingehendes Studium der einzelnen Körper noch zu erbringen sein.

X.

Wie in Abschnitt III ausgeführt, war durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid ein Product erhalten worden, das mit Benzoylbenzamidin sich identisch erwies und dem nach seiner Entstehung die Formel

$$C_6H_5C(=N.CO.C_6H_5)-NH_2 \quad \text{oder} \quad C_6H_5C(-NH.CO.C_6H_5)=NH$$

zu geben war.

Bei Behandlung mit Hydroxylamin lieferte dieser Körper, wie dort näher ausgeführt, Dibenzenylazoxim unter Abspaltung von Ammoniak.

Es war nun von hohem Interesse, zu versuchen, ob unter geeigneten Bedingungen nicht die NH_2- resp. NH-Gruppe durch grössere Atomcomplexe zu ersetzen, und somit eine synthetische Darstellung, wenigstens einzelner der aus dem Chlorid erhaltenen Derivate, aus Benzoylbenzamidin möglich wäre.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine Probe von Benzoylbenzamidin mit Anilin auf freier Flamme zum Kochen erhitzt; dabei trat deutlicher Ammoniakgeruch auf und das Reactionsproduct zeigte sich in der That völlig identisch mit dem aus Chlorid hergestellten Anilinderivat. Um nun auch die übrigen bisher dargestellten Derivate des Chlorides aus Benzoylbenzamidin zu erhalten, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt und gelang es schliesslich auch, sämmtliche im Vorstehenden aufgeführten Verbindungen, mit allen ihren Eigenschaften aus dem Amidin darzustellen.

Die entsprechenden Darstellungsmethoden für die einzelnen Verbindungen sind folgende:

Die Anilinverbindung bildet sich, wie oben angeführt, beim Erhitzen von Anilin mit Benzoylbenzamidin auf freier Flamme oder besser im Anilinbad, bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches.

Die Benzylaminverbindung entsteht beim Erhitzen von Amidin mit Benzylaminchlorhydrat und etwas Wasser im zugeschmolzenem Rohr oder in der Druckflasche auf 120°.

Zur Herstellung der

Hydrazinverbindung

wird ein Teil Amidin mit je 2 Teilen Hydrazinsulfat und Natriumbicarbonat und etwas Wasser in der Druckflasche mit Hilfe eines Glycerinbades mehrere Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt.

Das Ende der Reaction ist daran zu erkennen, dass die anfangs im Wasser schwimmenden öligen Tropfen von geschmolzenem Amidin verschwunden sind und ein fester, rot gefärbter, mehr oder weniger krystallinischer Körper entstanden ist.

Zur Reinigung wird dieses Rohproduct in heisser Kalilauge gelöst, von dem in Flocken sich abscheidenden Farbstoff abfiltrirt und mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Die Bildung der

Phenylhydrazinverbindung

vollzieht sich schon beim Kochen von Amidin mit salzsaurem Phenylhydrazin in einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser.

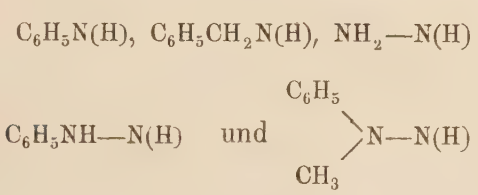
Endlich kann die Darstellung der

Methylphenylhydrazinverbindung

dadurch erzielt werden, dass man das Amidin mit freiem Methylphenylhydrazin im Anilinbad solange auf 125 bis 130° erhitzt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist.

Der Vorgang dabei erklärt sich einfach damit, dass im Benzoylbenzamidin

Der Ammoniakrest verdrängt wird durch die grösseren Atomcomplexe



Die vorstehenden Versuche wurden ausserordentlich erschwert dadurch, dass bei der Kostbarkeit des Materials und dessen schwieriger und undankbarer Gewinnung, mit sehr kleinen Mengen gearbeitet werden musste und dass, mit Rücksicht auf die leichte Zersetzlichkeit des Chlorides, immer nur kleine, sofort zu verarbeitende Quantitäten hergestellt werden konnten.

Trotzdem dürfte durch diese Betrachtungen die Constitution des Chlorids unzweifelhaft erwiesen und gezeigt sein, dass aus dem Nitril beziehungsweise dessen Amidin dieselben Verbindungen mit Aminbasen erhalten werden können, wie aus dem Chlorid.

Die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind demnach folgende:

1) Durch Behandlung von α Benzilmonoxim mit Phosphorpentachlorid bei niederer Temperatur entsteht als erstes Umlagerungsproduct ein Chlorid von folgender Zusammensetzung

$$C_6H_5C{-}{-}Cl$$
$$\|$$
$$N.CO.C_6H_5$$

Dasselbe hat grosse Neigung in Benzonitril und Benzoylchlorid zu zerfallen, resp. bei Berührung mit Wasser das Chloratom gegen Hydroxyl auszutauschen und in Dibenzamid sich umzulagern.

Diese Ueberführung des Chlorides in Dibenzamid vollzieht sich auch bei Behandlung seiner in den folgenden Abschnitten besprochenen Verbindungen mit Ammoniak, Anilin und Benzylamin mit verdünnter Säure.

Verläuft die Einwirkung von Phosphorpentachlorid bei höherer Temperatur, so entsteht ausschliesslich Dibenzamid.

2) Als Nebenproduct bei der Darstellung des Chlorids entsteht in geringer Menge benzoylirtes γ Monoxim.

3) Ammoniak liefert bei der Einwirkung auf das Chlorid ein Product, das mit Benzoylbenzamidin identisch ist.

4) Anilin liefert in analoger Weise eine entsprechende Verbindung.

5) Benzylamin reagirt ebenso mit dem Chlorid.

6) Durch Einwirkung secundärer Aminbasen auf das Chlorid entsprechende Derivate zu erzielen, ist vorläufig nicht gelungen.

7) Hydrazin gibt mit dem Chlorid eine Verbindung, deren Eigenschaften die Bildung eines Ringes vermuten lassen.

8) Mit Phenylhydrazin bildet das Chlorid einen Körper, dessen grosse Widerstandsfähigkeit ebenso wie bei der Hydrazinverbindung einen Ringschluss wahrscheinlich macht.

9) Die Verbindung des Chlorids mit Methylphenylhydrazin, bei der ein Ringschluss nicht eingetreten sein kann, ist leicht zersetzlich.

10) Sämmtliche aus dem Chlorid hergestellten Verbindungen können bei geeigneter Behandlung auch aus Benzoylbenzamidin erhalten werden.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. E. Beckmann ausgeführt und spreche ich meinem hochverehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit und die liebenswürdige Beratung bei derselben hiemit meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Carl Hermann Otto Sandel, am 5. Mai 1866 zu Kirchberg a/Jagst (Württemberg) als Sohn des Apotheker Sandel daselbst.

Dort besuchte ich die Elementarschule, später das Gymnasium zu Schwäbisch Hall, das ich im Jahre 1881 verliess, um mich dem Apothekerberufe zuzuwenden. Zum Abschlusse der Lehrzeit bestand ich zu Stuttgart das erste pharmazeutische Examen, absolvirte dann eine 4jährige Conditionszeit und bezog im Oktober 1888 die Universität Marburg, wo ich im Jahre 1890 das pharmaz. Staatsexamen ablegte. Nachdem ich dann in der Zwischenzeit noch meiner Militärpflicht genügt hatte, begab ich mich an die Universität Erlangen, um das Studium der Chemie noch weiter fortzusetzen.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren Melde, Göbel, Schmidt, Kohl, Zinke, Wiedemann, Rees, Fischer, Oebbeke, Beckmann. Ihnen Allen möchte ich noch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.